(19)日本国特許庁 (JP)

# (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-26730

(P2001-26730A) (43)公開日 平成13年1月30日(2001.1.30)

(51) Int. C1. 7 C09D 11/00

識別記号

FI

CO9D 11/00

テーマコード (参考)

4J039

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全10頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願平11-198929

平成11年7月13日(1999.7.13)

(71)出願人 390039734

株式会社サクラクレパス

大阪府大阪市中央区森ノ宮中央1丁目6番

20号

(72)発明者 吉村 保幸

大阪府大阪市中央区森ノ宮中央1丁目6番

20号 株式会社サクラクレパス内

(72)発明者 澤 智裕

大阪府大阪市中央区森ノ宮中央1丁目6番

20号 株式会社サクラクレパス内

(74)代理人 100104581

弁理士 宮崎 伊章

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】水性メタリックインキ組成物

## (57)【要約】

【課題】 着色剤の色相にてメタリック調に発色することができる。

【解決手段】 アルミニウム粉顔料、着色剤、多糖類、水及び水溶性有機溶剤を少なくとも含有し、かつ上記アルミニウム粉顔料に着色剤を定着させるバインダーとしてポリビニルピロリドン又はポリエチレンオキサイドを含有する。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム粉顔料、着色剤、多糖類、 水及び水溶性有機溶剤を少なくとも含有し、かつ上記ア ルミニウム粉顔料に着色剤を定着させるバインダーとし てポリピニルピロリドンを含有する水性メタリックイン **キ組成物。** 

【請求項2】 アルミニウム粉顔料、着色剤、多糖類、 水及び水溶性有機溶剤を少なくとも含有し、かつ上記ア ルミニウム粉顔料に着色剤を定着させるバインダーとし てポリエチレンオキサイドを含有する水性メタリックイ 10 ンキ組成物。

【請求項3】 アルミニウム粉顔料、着色顔料、染料、 多糖類、水及び水溶性有機溶剤を少なくとも含有し、上 記水溶性有機溶剤として、ジプロピレングリコールモノ プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチル エーテル、ヘキシレングリコールの群から選ばれた少な くとも1種以上の化合物を含み、上記アルミニウム粉顔 料に着色剤を定着させるバインダーとしてポリビニルピ ロリドン又はポリエチレンオキサイドを含有する二重発 色性水性メタリックインキ組成物。

【請求項4】 ポリビニルピロリドンがインキ組成物全 量に対して0.1~40重量%含まれている請求項1又 は3記載の水性メタリックインキ組成物。

【請求項5】 ポリエチレンオキサイドがインキ組成物 全量に対して0.1~10重量%含まれている請求項2 又は3記載の水性メタリックインキ組成物。

【請求項6】 アルミニウム粉顔料、着色剤、多糖類、 水及び水溶性有機溶剤を少なくとも含有し、かつアルミ ニウム粉顔料に着色剤を定着させるバインダーとしてポ リビニルピロリドン及びポリエチレンオキサイドを含有 30 する水性メタリックインキ組成物。

【請求項7】 多糖類、水及び水溶性有機溶剤ととも に、ポリビニルピロリドン又はポリエチレンオキサイド によって着色剤が表面に定着されたアルミニウム粉顔料 を少なくとも含有する水性メタリックインキ組成物。

【請求項8】 水及び水溶性有機溶剤中に分散されたア ルミニウム粉顔料の分散液に、ポリピニルピロリドン又 はポリエチレンオキサイドを加え、その後着色剤又は着 色剤の分散体を投入し、次に多糖類及び必要に応じて各 インキ組成物の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は水性メタリックイン キ組成物に関し、特にボールペンなどの筆記具、印刷イ ンキ、塗料関連分野などに利用することができる水性メ タリックインキ組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、各種の水性メタリックインキ組成 物が提案されている。例えば、特開昭63-54475 50 ウム粉顔料に着色剤を定着させるバインダーとしてポリ

号は、アルミフレーク、無機リン酸、特定の脂肪族化合 物、水、水溶性アルコール、炭化水素油からなる水性塗 料用アルミフレーク顔料組成物を開示する。

【0003】特開昭63-72771号は、アルミニウ ムペーストと、糊剤と、水加工顔料とを含有し、前記糊 剤が、(a)アクリル系エマルジョンと、(b)ポリビ ニルアルコールおよびセルロース系水溶性樹脂から選ば れる少なくとも一種の樹脂とから構成され、これらが特 定の割合で配合されている筆記具用水性メタリックイン キ組成物を開示する。

【0004】特開平8-199108号公報は、金属粉 顔料と、筆跡の皮膜形成樹脂と、粘度調節用樹脂と、特 定の化合物と、水溶性有機溶剤と、水とを含むボールペ ン用水性顔料インキを開示している。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらのメタ リックインキ組成物で用いるアルミニウム粉顔料は、通 常、粉砕及び研磨によって微粒子化するあたり、ステア リン酸や無機リン酸などを用いて表面が処理されている 20 ため、着色剤がアルミニウム粉顔料の粒子表面に定着し にくく、着色剤がアルミニウム粉顔料と分離された状態 でインキ組成物中を分散し、これによって有色の各種着 色顔料の色相を持ったメタリック調にはなかなか発色し 難い問題があった。

【0006】特に、アルミニウム粉顔料とともに、染 料、水及び水溶性有機溶剤が含有され、紙などへの表面 に筆記した際、アルミニウム粉顔料により形成される中 央筆跡(中心色)の周囲に染料が浸透拡散して輪郭線

(縁取り線)を生じるいわゆる二重発色性水性メタリッ クインキ組成物の場合、アルミニウム粉顔料の中央筆跡 (中心色) の色調としては、各種の色相を持ったメタリ ック調として発色し難い問題があった。

【0007】また、従来のメタリックインキ組成物によ る塗膜は、非吸収面に対する接着性が低い問題もある。

【0008】本発明の目的は、各種着色剤の色相にてメ タリック調に発色することができる水性メタリックイン キ組成物を提供するところにある。

【0009】また本発明の他の目的は、アルミニウム粉 顔料の中央筆跡部分(中心色)が各種有色顔料の色相を 種の添加剤を混合することを特徴とする水性メタリック 40 持ったメタリック調として発色することができる二重発 色性インキ組成物を提供するところにある。

> 【0010】本発明の更なる目的は、各種着色剤の色相 にてメタリック調に発色することができるとともに、非 吸収面に対する塗膜の接着性も向上することができる水 性メタリックインキ組成物を提供するところにある。

[0011]

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討し た結果、アルミニウム粉顔料、着色剤、多糖類、水及び 水溶性有機溶剤を少なくとも含有し、かつ上記アルミニ

ビニルピロリドンを含有する組成物であれば、ポリビニ ルピロリドンによって着色剤が表面に定着されたアルミ ニウム粉顔料を含む水性メタリックインキ組成物が得ら れる知見を得た。そして、このインキ組成物を用いて紙 面に塗布した場合、着色剤が表面に定着されたアルミニ ウム粉顔料によって、各種着色剤の色相にてメタリック 調に発色可能な筆跡を得ることができることを見出し本 発明を完成させた。

【0012】また、アルミニウム粉顔料、着色剤、多糖 類、水及び水溶性有機溶剤を少なくとも含有し、かつ上 10 記アルミニウム粉顔料に着色剤を定着させるバインダー としてポリエチレンオキサイドを含有する組成物の場合 も、ポリエチレンオキサイドによって着色剤が表面に定 着されたアルミニウム粉顔料を含む水性メタリックイン キ組成物が得られる知見を得た。そして、このインキ組 成物を用いて紙面に塗布した場合も、着色剤が表面に定 着されたアルミニウム粉顔料によって、各種着色剤の色 相にてメタリック調に発色可能な筆跡を得ることができ ることを見出し本発明を完成させた。また、ポリビニル ピロリドン、ポリエチレンオキサイドいずれの化合物を 用いた場合も、非吸収面に対する接着性が優れた塗膜が 得られることを見出した。

【0013】本発明は、アルミニウム粉顔料、着色剤、 多糖類、水及び水溶性有機溶剤を少なくとも含有し、か つ上記アルミニウム粉顔料に着色剤を定着させるバイン ダーとしてポリビニルピロリドンを含有する水性メタリ ックインキ組成物である。

【0014】また本発明は、アルミニウム粉顔料、着色 剤、多糖類、水及び水溶性有機溶剤を少なくとも含有 し、かつ上記アルミニウム粉顔料に着色剤を定着させる 30 は、実用上、3,000~3,000,000数平均 バインダーとしてポリエチレンオキサイドを含有する水 性メタリックインキ組成物である。

【0015】ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキ サイドが他の樹脂と異なり、何故に有色顔料等の着色剤 をアルミニウム粉顔料表面に定着させやすいかについて は定かでないが、ポリビニルピロリドンの場合であれば そのビニル基のα位にぶら下がったピロリドン基が、ポ リエチレンオキサイドの場合ではそのエーテル結合を構 成する酸素がそれぞれアルミニウム粉顔料表面に作用す る際に、同時に着色剤を取り込むことができるためであ 40 ると推測される。そのため、たとえアルミニウム粉顔料 が表面処理されていても、着色剤がアルミニウム粉顔料 の表面に定着して、有色顔料(着色剤)のメタリック調 の塗膜を形成することができると思われる。従って、本 発明は、アルミニウム粉顔料に着色剤を定着させるバイ ンダーとしてポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキ サイドのいずれか、或いはポリビニルピロリドン及びポ リエチレンオキサイドの両化合物を配合することもでき る。

ばそのビニル基のα位にぶら下がったピロリドン基が、 ポリエチレンオキサイドの場合ではそのエーテル結合を 構成する酸素がそれぞれ被塗布物(非吸収面)と水素結 合するため、塗膜の被塗布物に対する接着性が向上する と思われる。

【0017】また特に、アルミニウム粉顔料、着色顔 料、染料、多糖類、水及び水溶性有機溶剤を少なくとも 含有し、かつ上記アルミニウム粉顔料に着色剤を定着さ せるバインダーとしてポリビニルピロリドン又はポリエ チレンオキサイドを含有するとともに、上記水溶性有機 溶剤としてジプロピレングリコールモノプロピルエーテ ル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ヘキ シレングリコールの群から選ばれた少なくとも1種以上 の化合物を含む二重発色性水性メタリックインキ組成物 の場合、紙面に塗布すると、着色顔料が表面に定着され たアルミニウム粉顔料の中央筆跡(中心色)は各種着色 顔料の色相にてメタリック調に発色し、当該中央筆跡

(中心色)の周囲は染料主体の輪郭線として紙面に浸透 拡散される。すなわち、本発明の二重発色性水性メタリ ックインキ組成物によれば、着色顔料はアルミニウム粉 顔料に定着されることから、染料主体の輪郭線にまで着 色顔料が拡散していくことが抑止されており、メタリッ ク調の中心線は各種着色顔料主体の色相でメタリック調 に発色し、輪郭線は染料主体の輪郭線で明瞭に発色する ものである。

#### [0018]

【発明の実施の形態】(ポリビニルピロリドン)本発明 で用いるポリビニルピロリドンとしては特に限定されな いが、アルミニウム粉顔料に着色剤を定着させるために 分子量をもつポリビニルピロリドンが好ましい。その中 でも特に数平均分子量が6,000~1,500,00 0 のポリビニルピロリドンが最適である。

【0019】ポリビニルピロリドンとしては、例えば、 商品名:PVP K-15 (ISPジャパン (株) 製、 数平均分子量: 6, 000~15, 000)、商品名: PVP K-30 (ISPジャパン (株) 製、数平均分 子量:40,000~80,000) などを用いること ができる。

【0020】ポリビニルピロリドンの割合は特に制限さ れないが、アルミニウム粉顔料に着色剤を定着させ、有 色の着色剤の色相にてアルミニウム粉顔料をメタリック 調に発色させるには、実用上、インキ組成物全量に対し て0.1~40重量%含まれていることが好ましい。ポ リビニルピロリドンの割合がインキ組成物全量に対して 0. 1重量%より少ないと、アルミニウム粉顔料に対す る着色剤の定着性が低下する。一方、40重量%より多 いと、アルミニウム粉顔料同士の凝集を引き起こし、ま たインキ組成物の粘度・流動性に影響が生じ、粘度の上 【0016】また、ポリビニルピロリドンの場合であれ 50 昇や流動性の低下により筆記性などが低下する。ポリビ

ニルピロリドンの最適配合量は1~20重量%である。 【0021】(ポリエチレンオキサイド)ポリエチレン オキサイドも特に限定されないが、アルミニウム粉顔料 に着色剤を定着させるためには、実用上、100,00 0~5,000,000数平均分子量を持つポリエチ レンオキサイドが好ましい。その中でも特に、100、 000~2,500,000のポリエチレンオキサイド が最適である。

【0022】例えば、ポリエチレンオキサイドとして は、商品名: PEO-1 (住友精化(株) 製、数平均分 10 子量:150,000~400,000)、商品名:P EO-3(住友精化(株)製、数平均分子量:600, 000~1,100,000) などを用いることができ る。

【0023】ポリエチレンオキサイドの割合は特に制限 されないが、アルミニウム粉顔料に着色剤を定着させ、 有色の着色剤の色相にてアルミニウム粉顔料をメタリッ ク調に発色させるには、実用上、インキ組成物全量に対 して0.1~10重量%含まれていることが好ましい。 ポリエチレンオキサイドの割合がインキ組成物全量に対 20 色剤としては、顔料 (無機顔料、有機顔料、蛍光顔料な して0.1重量%より少ないと、アルミニウム粉顔料に 対する着色剤の定着性が低下する。一方、10重量%よ り多いと、アルミニウム粉顔料同士の凝集を引き起こ し、またインキ組成物の粘度・流動性に影響が生じ、粘 度の上昇や流動性の低下により筆記性などが低下する。 ポリエチレンオキサイドの最適配合量は0.5~5重量 %である。

【0024】(アルミニウム粉顔料)アルミニウム粉顔 料は表面処理が施されていてもよく、施されていなくて もよい。本発明では、アルミニウム粉顔料が表面処理を 30 施されていても、着色剤のアルミニウム粉顔料に対する 定着性が高い。なお、アルミニウム粉顔料の表面処理で は、通常、脂肪酸又はその誘導体が用いられている。こ のような脂肪酸は、飽和脂肪酸であってもよく、不飽和 脂肪酸であってもよい。飽和脂肪酸としては、例えば、 ・ステアリン酸などが例示でき、不飽和脂肪酸としては、 オレイン酸などが挙げられる。また、脂肪酸の誘導体に は、脂肪酸塩などが含まれる。

【0025】アルミニウム粉顔料としては、金属光沢を 有するものが使用でき、水に対する分散性が高いものが 40 好ましい。また、アルミニウム粉顔料は、リーフィング タイプであってもよく、ノンリーフィングタイプであっ てもよい。

【0026】アルミニウム粉顔料としては、具体的に は、商品名:アルペーストWJP-U75C(東洋アル ミニウム社製)、商品名:アルペーストWE1200 (東洋アルミニウム社製)、商品名:アルペーストWX M7675 (東洋アルミニウム社製)、商品名:アルペ ーストWXM0630 (東洋アルミニウム社製)、商品 名:1110W(昭和アルミニウム社製)、商品名:2 50 の粘度・流動性に影響が生じ、粘度の上昇や流動性の低

172SW(昭和アルミニウム社製)、商品名:AW-808C (旭化成社製)、商品名: AW-7000R (旭化成社製) などが例示できる。

【0027】アルミニウム粉顔料の平均粒子径は特に限 定されないが、 $5 \sim 15 \mu$ mのアルミニウム粉顔料は、 筆記性、印刷適正が優れている。

【0028】アルミニウム粉顔料は単独で又は二種以上 組み合わせて使用できる。アルミニウム粉顔料の使用量 は、例えば、インキ組成物全量に対して3~30重量 %、好ましくは4~15重量%である。アルミニウム粉 顔料の使用量がインキ組成物全量に対して3重量%より 少ないと、金属光沢が発現せず、メタリック調の塗膜が 得られない。一方、30重量%より多いと、固形分が多 くなるため、インキ組成物の粘度・流動性に影響が生 じ、粘度の上昇や流動性の低下により、筆記性などが低 下する。

【0029】(着色剤)着色剤としては、特に制限され ず、水性インキに対して分散性が良好であれば特に制限 なく使用できる。着色剤は、水溶性であってもよい。着 ど)、染料(例えば、直接染料、酸性染料、塩基性染料 など)のほか、顔料又は染料により着色されたプラスチ ックピグメントなどを用いることができる。好ましい着 色剤としては、顔料、特に有機顔料が挙げられる。具体 的には、着色剤としては、例えば、カーボンブラックな どの無機顔料、銅フタロシアニン系顔料、スレン系顔 料、アゾ系顔料、キナクリドン系顔料、アンスラキノン 系顔料、ジオキサン系顔料、インジゴ系顔料、チオイン ジゴ系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、インド レノン系顔料、アゾメチン系顔料などの有機顔料などが 挙げられる。また、着色剤として、界面活性剤により分 散された顔料分散体も使用することができる。二重発色 性水性インキ組成物の場合は、上記着色顔料とともに、 縁取りラインを得るために例えば染料として、商品名: AIZEN EOSIN GH. CONC (保土谷化学 (株) 製、C. I. Acid RED 87) を用いる ことができる。特に、トリフェニルメタン系、キサンテ ン系、含金系の酸性染料が好適である。なお、染料はこ れに限定されない。

【0030】着色剤は単独で又は二種以上組み合わせて 使用できる。着色剤の使用量は、例えば、インキ組成物 全量に対して 0.05~15 重量%、好ましくは 1~1 0 重量%である。着色剤の使用量がインキ組成物全量に 対して0.05重量%より少ないと、たとえポリビニル ピロリドンやポリエチレンオキサイドによって着色剤が アルミニウム粉顔料に定着しても、着色剤の濃度が低 く、有色の着色剤の色相にてアルミニウム粉顔料をメタ リック調に発色させることが困難となる。一方、15重 量%より多いと、固形分が多くなるため、インキ組成物

下により、筆記性などが低下する。

【0031】(多糖類)多糖類としては、インキ組成物 の粘度を調整できるとともに、アルミニウム粉顔料を分 散させることができるものであれば特に制限されない。 多糖類としては、例えば微生物産系多糖類又はその誘導 体、水溶性植物系多糖類又はその誘導体、水溶性動物系 多糖類又はその誘導体などが挙げられる。

【0032】微生物産系多糖類又はその誘導体として は、例えば、プルラン、ザンサンガム、ウェランガム、 ラムザンガム、サクシノグルカン、デキストランなどが 10 提示できる。

【0033】水溶性植物系多糖類又はその誘導体には、 例えば、トラガンシガム、グァーガム、タラガム、ロー カストピーンガム、ガティガム、アラビノガラクタンガ ム、アラビアガム、クイスシードガム、ペクチン、デン プン、サイリュームシードガム、カラギーナン、アルギ ン酸、寒天などが含まれる。水溶性動物系多糖類又はそ の誘導体には、例えば、ゼラチン、カゼインなどが含ま れる。

【0034】好ましい多糖類としては、微生物産系多糖 20 類又はその誘導体、特に、ザンサンガム、ウェランガ ム、ラムザンガム、サクシノグルカンなどが挙げられ る。

【0035】多糖類は単独で又は二種以上組み合わせて 使用できる。多糖類の使用量は、例えば、インキ組成物 全量に対して0.01~4重量%、好ましくは0.3~ 2重量%である。多糖類の使用量がインキ組成物全量に 対して0.01重量%より少ないと、アルミニウム粉顔 料の分散性が低下し、アルミニウム粉顔料が沈降する。 一方、4重量%より多いと、インキ組成物の粘度が高く 30 H調整剤、擬塑性付与剤等の慣用の添加剤を添加しても なり、筆記性、印刷適正が低下する。

【0036】 (水) 本発明の水性メタリックインキ組成 物は、水を含んでいる。水としては、慣用的に用いられ ている水(例えば、イオン交換水、蒸留水など)が使用 される。水の使用量は、特に制限されず、他の成分(ア ルミニウム粉顔料、着色剤、多糖類、ポリビニルピロリ ドン、ポリエチレンオキサイド、水溶性有機溶剤など) の種類や使用量や、目的とするインキ組成物の粘度など に応じて選択することができる。水の使用量は、広い範 囲、例えば、インキ組成物全量に対して1~80重量% 40 程度の範囲から選択できる。好ましい水の使用量は、2 0~70重量%程度である。

【0037】(水溶性有機溶剤)本発明の水性メタリッ クインキ組成物では、水溶性有機溶剤を用いることがで きる。水溶性有機溶剤は、水と混和し、インキの乾燥や 低温時の凍結を抑制又は防止できるものであれば、特に 制限されない。そのため、水溶性有機溶剤は、湿潤剤と しての作用も有している。水溶性有機溶剤としては、例 えば、アルコール類のほか、グリコール類(例えば、エ チレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレン 50 物の粘度は、例えば、20℃において、2000~40

グリコールなど)、グリコールエーテル類(例えば、エ チレングリコールモノメチルエーテルなど)、カルビト ール類(例えば、ジエチレングリコールモノメチルエー テルなど)、グリセリン、トリメチロールプロパンなど を好適に用いることができる。水溶性有機溶剤は単独で 又は二種以上組み合わせて使用することができる。な お、二重発色性メタリックインキ組成物の場合は、水溶 性有機溶剤としてジプロピレングリコールモノプロピル エーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテ ル、ヘキシレングリコールの群から選ばれた少なくとも 1種以上の化合物が好適に用いられる。

【0038】水溶性有機溶剤の使用量は、特に制限され ず、例えば、インキ組成物全量に対して1~40重量 %、好ましくは5~20重量%である。水溶性有機溶剤 の使用量がインキ組成物全量に対して1重量%より少な いと、インキ組成物が乾燥しやすく、ボールペン用イン キ組成物として用いると、目詰まりが起こり、塗布でき なくなる場合がある。一方、40重量%より多いと、塗 布後、インキが乾燥しにくい。

【0039】本発明の水性メタリックインキ組成物に は、必要に応じて、防錆剤(例えば、ベンゾトリアゾー ル、トリルトリアゾール、ジシクロヘキシルアンモニウ ムナイトレートなど)、防腐防黴剤(例えば、ペンゾイ ソチアゾリン系防腐防黴剤、ペンタクロロフェノール系 防腐防黴剤、クレゾール系防腐防黴剤など)、分散剤 (例えば、水溶性アクリル樹脂、水溶性マレイン酸樹) 脂、水溶性スチレン-アクリル共重合体、水溶性スチレ ンーマレイン酸共重合体等の水溶性樹脂など)、界面活 性剤、湿潤剤、消泡剤、レベリング剤、凝集防止剤、p よい。

【0040】特に、アルミニウム粉顔料とともに、着色 顔料、染料、水及び水溶性有機溶剤を含有する二重発色 性インキ組成物の場合は、アルミニウム粉顔料、着色顔 料、染料、水及び水溶性有機溶剤としては既述したもの を使用することができるほか、さらに界面活性剤を配合 することも可能である。界面活性剤としては、例えばポ リオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸 エステル、アルキルアミン等を用いることができる。

【0041】本発明の水性メタリックインキ組成物の粘 度は、慣用的に使用されている粘度、すなわちアルミニ ウム粉顔料が沈降せず、筆記性や印刷適正に適した粘度 であれば、特に制限されない。特に、多糖類を含有して いるため、いわゆるゲルタイプのインキ組成物のほか、 低粘度フリー液体タイプのインキ組成物であっても、容 易に適正な粘度に、多糖類の種類およびその使用量によ り調整することができる。本発明では、ゲルタイプの水 性メタリックインキ組成物として好適に用いられる。本 発明において、ゲルタイプの水性メタリックインキ組成

000cps、好ましくは2000~15000cps である。なお、粘度はELD型粘度計を用い、コーン: 3° R 1 4 コーン、回転数: 0.5 rpm、温度: 20 ℃にて測定される。

【0042】(製造方法)本発明の水性メタリックイン キ組成物は、例えば、水及び水溶性有機溶剤中に分散さ れたアルミニウム粉顔料の分散液に、ポリビニルピロリ ドン又はポリエチレンオキサイドを加え、その後着色剤 を投入し、次に多糖類及び必要に応じて各種の添加剤を 混合することによって得られる。なお、着色剤は予め分 10 散剤により分散させた着色剤分散体(顔料分散体)とし て用いてもよい。

【0043】なお、インキ組成物の調製に際して行う分 散、脱泡、濾過などの方法は、慣用の方法により行うこ とができる。

【0044】本発明の水性メタリックインキ組成物は、 有色顔料の色相を持つメタリック調として発色すること ができるだけでなく、非吸収面に対する接着性も優れて いる。そのため、筆記具、特に水性ボールペン、水性フ ェルトペンに対して好適に用いることができる。特に、 20 本発明の水性メタリックインキ組成物は、水性ボールペ ン用として、適度な粘度に調整することができる。

【0045】なお、本発明において、「吸収面」とは、 本発明の水性メタリックインキ組成物をその内部に吸収 又は浸透させることができる面をいい、例えば、表面処 理を行っていない紙などが挙げられる。一方、「非吸収 面」とは、本発明の水性メタリックインキ組成物をその 内部に吸収又は浸透させることができない面をいい、例 えば、ブリキ板などの金属板、ポリエチレン板などのプ ラスチック板などが挙げられる。

#### [0046]

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例に基づい てより詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定さ れるものではない。

【0047】(着色剤の調製)着色剤として、以下の予 め調製された顔料分散体1と、以下の市販されている顔 料分散体2を用いた。また二重発色性メタリックインキ 組成物の場合は、表2及び表3に示す染料として以下の 染料を用いた。

(顔料分散体1) 着色剤(フタロシアニンブルー)と、 40 ル1535」(ジョンソンポリマー(株) 製) 分散剤(スチレンーアクリル共重合体)とを、着色剤/ (スチレン-アクリル共重合体) = 5 <math>/ 1 (重量比)の 割合で、イオン交換水に投入し、水酸化ナトリウムを用 いて、ボールミルにより分散させて、平均粒径0.08 μm、固形分濃度10重量%の顔料分散体を調製した。 以下、この顔料分散体を顔料分散体1と称する。

(顔料分散体2) 顔料分散体2として、商品名: HOS TAFINE GREEN GN (クラリアントジャパ ン(株) 製、C. I. No. 74260) を用いた。こ の顔料分散体2は、平均粒径0.06μmの界面活性剤 50

分散型の顔料分散体である。

【0048】(染料)染料として、商品名:AIZEN EOSIN GH. CONC (保土谷化学(株) 製、 C. I. Acid RED 87) を用いた。

10

【0049】また、原料として、以下のアルミニウム粉 顔料、多糖類、バインダー(着色用接着樹脂)、水溶性 有機溶剤、防腐防黴剤、防錆剤を用いた。

(アルミニウム粉顔料)

- ・アルミニウム粉顔料 1:商品名「アルペーストWXM 0630」(東洋アルミニウム(株)製、リーフィング タイプ、平均粒径:約8μm)
  - ・アルミニウム粉顔料2:商品名「アルペーストWXM 7675」(東洋アルミニウム(株)製、ノンリーフィ ングタイプ、平均粒径:約15 μm)

#### (多糖類)

- ・ザンサンガム:商品名「KELZAN」(三晶(株) 製)
- ・ウェランガム:商品名「K1A96」(三晶(株) 製)
- ・ラムザンガム:商品名「K7C233」(三晶(株) 製)

#### (着色用接着樹脂)

- ・ポリビニルピロリドン1:商品名「PVP K-1 5」 (ISPジャパン (株) 製、数平均分子量: 6, 0  $0.0 \sim 1.5, 0.00$
- ・ポリビニルピロリドン2:商品名「PVP K-3 0」(ISPジャパン(株) 製、数平均分子量: 40,  $0.00 \sim 8.0, 0.00$
- ポリエチレンオキサイド1:商品名「PEO-1」 30 (住友精化(株) 製、数平均分子量: 150,000~ 400, 000)
  - ポリエチレンオキサイド2:商品名「PEO-3」 (住友精化(株)製、数平均分子量:600,000~ 1, 100, 000)
  - ポリビニルアルコール:商品名「PVA-117」 (クラレ(株)製、平均分子量:約1,800)
  - ポリアクリル酸ソーダ:商品名「ジュリマーAC-2 0 N」(日本純菜(株) 製)
  - スチレンアクリルエマルジョン:商品名「ジョンクリ
  - ・アクリル酢酸ビニルエマルジョン:商品名「モビニー ルSK-3000」(ヘキスト合成(株)製)

#### (水溶性有機溶剤)

- ・グリセリン
- ・プロピレングリコール

(防腐防黴剤)・1,2-ペンゾイソチアゾリン-3-オン:商品名「プロクセルGXL」(ヘキスト合成 (株)製)

### (防錆剤)

・ペンプトリアゾール

12

【0050】 (実施例1~10) 各実施例では、それぞ れ表1及び表2に示す割合(表中の各種成分の配合量は いずれもインキ組成物全量に対する「重量%」である) で配合してインキ組成物を調製した。具体的には、各実 施例では、イオン交換水及び水溶性有機溶剤の混合液 に、アルミニウム粉顔料を室温(20~25℃)で1時 間攪拌して分散させた後、バインダー(着色用接着樹 脂)を投入し、アルミニウム粉顔料に着色用接着樹脂を 吸着させコーティングして、金属顔料分散体を調製し た。この分散体に、顔料分散体或いは顔料分散体と染料 10 を加え、室温(20~25℃)で1時間攪拌して、着色 顔料をアルミニウム粉顔料に定着させた。さらに、多糖 類と、各種添加剤とを投入し、更に、室温(20~25 ℃)で、1時間攪拌して、インキ組成物を得た。なお、 実施例9及び実施例10は二重発色性水性メタリックイ

ンキ組成物である。この二重発色性インキ組成物の場合 は、既述の多糖類と各種添加剤を投入した後、最後にジ プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピ レングリコールモノメチルエーテル、ヘキシレングリコ ールの群から選ばれた少なくとも1種以上の化合物をさ らに投入した以外は、上記の製法と同様である。

【0051】 (比較例1~7) 各比較例では、実施例と 同様にして、それぞれ表3に示す割合(表中の各種成分 の配合量はいずれもインキ組成物全量に対する「重量 %」である)で配合してインキ組成物を調製した。な お、比較例6及び比較例7は二重発色性水性メタリック インキ組成物である。

[0052] 【表1】

				[	里量%]	
	実 施 例					
	1	2	3	4	5	
アルミニウム粉顔料						
カルミニウム粉質料 1	5.00		5.00		5.00	
かにかる粉質料2		7.00		7.00		
顔料分散体						
顔料分散体1	40.00		40.00		40.00	
<b>顔料分散体2</b>		10.00		10.00		
多糖類						
<b>ታ*</b>	0.40				0.40	
ウェランカ・ム		0.30	0.30			
ラムサーンカーム				0.30		
着色用接着樹脂					_	
おりと。ニルと。ロリトンノ1	1.50	1.50				
<u> </u>			1.00	1.00		
本。リエチレンオキサイト、1					1.00	
な。リエチレンオキサイト。 2						
<b>本。ハト、ニルブルコール</b>						
な。リアクリル酸ソータ・	_					
スチレンアクリルエマルシ*ョン						
アクリル酢酸ビニルエマルジョン						
ク・リセリン	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	
プロヒペレングリュール	1.50	1.60	1.50	1.50	1.50	
1,2-ペンソ゚インチアン゚リン-3-オン	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
<u>ላ*</u>	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	
水	48.92	77.02	49.52	77.52	49.42	
発 色 性	0	0	0	0	0	
接着性	0	0	0	0	0	

[0053]

【表2】

14

## [重量%]

	実 施 例					
	6	7	8	9	1 0	
アルミニウム粉顔料						
アルミウム粉顔科1		5.00	_	7.00	7.00	
アルミニウム粉質料 2	7.00		7.00		l	
顔料分散体						
<u> </u>		40.00				
顔料分散体2	10.00		10.0	10.00	10.00	
染料				2.00	2.00	
多糖類						
<u> </u>						
<u>ウェランカ ム</u>	0.30	0.30			0.20	
ラムサ*ンカ*ム		<u> </u>	0.30	0.20		
着色用接着樹脂						
<u> </u>				1.50		
す。ルト、こかト。ロルト、ソス						
本。リエチレンオキサイト、1	1.00				1.00	
本°リエチレンオキサイト* 2		0.80	0.80			
**リヒ*ニルアルコール						
**リアクリル酸ソータ*						
スチレンアクリルエマルシェョン						
アクリル作酸と、コルエアルシ、ョン						
クナリセリン	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	
7°ロと°レンク*リコール	1.50	1.50	1.50			
シ*フ°ロヒ°レンク*リコールモノフ°ロヒ°ルエーテル		·		7.00	7.00	
シ <sup>*</sup> プロピレングリコールモノメチルエーテル	<b>.</b>		ļ 	14.00		
ヘキシレンク・リコール					14.00	
1,2-^*>ゾイソチアゾリン-3-オン	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
<u> </u>	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	
水	77.52	49.72	77.72	55.62	56.12	
発色性	0	0	0	0	0	
接着性	0	0	0	0	0	

F	777		ı	0/	-
L	基	ы		ъ	

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
アルミニウム粉顔料							
刑 三分粉 額料 1	5.00	5.00		5.00		7.00	7.00
邓二小粉頗料2			7.00		7.00		
顔料分散体					Î		
. 顔料分散体1	40.00	40.00		40.0		ĺ	
頗料分散体2			10.00		10.0	10.00	10.00
染料						2.00	2.00
多糖類							
<b>ታ</b> *	0.40	0.40					
ウェランカ・ム			0.30	0.30			0.20
ラムサーンカーム					0.30	0.20	
着色用接着樹脂							
\$"リと"ニルと"ロリト"ソ 1							
**リヒ、ニルヒ。ロリト、ソ2						1	
ま。リエチレンオキサイト・1							
す。リエチレンオキサイト・2							
す。リヒ・ニルアルコール	_	1.50					
す。リアクリル酸ソータ・			1.60				
スチレンアクリルエマルシ ヨン				30.0			
アクリハ酢酸ピニハェマハ					30.0		
ション				<u> </u>	30.0		
ク・リセリン	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50	2.50
プ°ロピ°レンケーリコール	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50		
シャフ。ロド。クンク・リコールモノ						7.00	7.00
プロピッルエーデル						1.00	1.00
シャプ。ロト。レンク・リコールモノメ		-				14.00	
チルスーテル				·			
ヘキシレンク・リコール			_			ļ	14.00
1,2- <b>ኅ</b> ንሃ <i>ተ</i> ንሃ ነሃ ነ	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
3-17							
<b>ペーンソートリアソニール</b>	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
水	50.42	48.92	77.02	20.52	48.52	57.12	57.12
発 色 性	×	×	×	×	×	×	×
接着性	×	Δ	Δ	Δ	Δ	×	×

## 【0055】 (インキ組成物の評価)

(発色性試験) 実施例1~10および比較例1~7で得 30 られた水性メタリックインキ組成物を、それぞれ、洋白 ボールペンチップ (ボールの材質:超硬合金) を一端に 連設したポリプロピレン製の中空軸筒よりなるボールペ ン用インキ収容部に充填し、インキ中の気泡を遠心分離 により除去してボールペンの試験サンプルを作製した。 この試験サンプルを用いて、黒画用紙上(吸収面)に筆 記し、その筆跡を以下の評価基準により目視で評価し た。評価結果はそれぞれ表1、表2及び表3の発色性の 欄に示す。

【0056】 (評価基準)

〇:筆跡の色は着色剤の顔料の色および金属光沢を有し ている。

×:筆跡の色は着色剤の顔料の色を有さず、アルミニウ ム粉顔料の色のみである。

【0057】 (接着性試験) 実施例1~10および比較 例1~7で得られた水性メタリックインキ組成物を、フ エルトをペン先として使用した筆記具(サクラクレパス 社製フェルトペン、商品名「サクラサインペン」)に充 填し、これを用いて非吸収面(プリキ板、ポリエチレン

で500g荷重にて擦過する。この擦過により、筆跡の 変化を目視にて観察し、以下の評価基準により評価す る。評価結果はそれぞれ表1、表2及び表3の接着性の 欄に示す。

〇:全く筆跡に変化が生じない

△: 筆跡に若干きずが付く

×:擦過により筆跡が剥がれ、完全に非吸収面が露出す

【0058】(結果)表1、表2及び表3より、実施例 1、3、5、7では、有色顔料の色である青色の色相を 持つメタリック調の筆跡が得られ、筆記後も十分な接着 40 性が得られた。また、実施例2、4、6、8では、有色 顔料の色である緑色の色相を持つメタリック調の筆跡が 得られ、筆記後も十分な接着性が得られた。また、実施 例9及び実施例10では、いずれも緑色の色相を有する メタリック調の中心色の周囲に赤色の輪郭線の筆跡が得 られ、筆記後も十分な接着性が得られた。

【0059】一方、比較例1~5では、有色顔料の色相 を持つメタリック調の筆跡が得られなかった。また比較 例1では接着性がなく、比較例2~5は接着性が十分で なかった。また、比較例6及び比較例7では、メタリッ 板)に直線を筆記して、30分乾燥した後、筆跡を綿棒 50 ク調ではなく、銀色の中心色の周囲に赤色の輪郭線の筆 17

跡が得られた。また、筆記後の接着性も十分ではなかっ た。

#### [0060]

【発明の効果】本発明は、アルミニウム粉顔料に着色剤を定着させるバインダーとしてポリビニルピロリドン又はポリエチレンオキサイドを配合しているので、着色剤が表面に定着されたアルミニウム粉顔料によって、各種着色剤の色相にてメタリック調に発色可能な筆跡を得る

ことができる。特に、二重発色性インキ組成物の場合は、有色顔料などの着色剤はアルミニウム粉顔料の粒子表面に定着することから、着色顔料の色相を持つメタリック調の中心色の周囲に縁取り色の輪郭線が現れるもので、従来にはない二重発色性インキ組成物とすることができる。しかも、このインキ組成物は非吸収面に対する接着性が優れている。

18

#### フロントページの続き

(72)発明者 山本 由紀

大阪府大阪市中央区森ノ宮中央1丁目6番 20号 株式会社サクラクレパス内 Fターム(参考) 4J039 AB01 AD23 AE07 BA04 BA06

BA32 BC07 BC09 BC13 BC17

BC39 BC60 BD04 BE01 BE03

BE04 BE05 BE12 CA06 DA02

EA10 EA11 EA33 EA41 EA43

FA01 FA02 GA26 GA27